

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 981.376

Classification internationale :

N° 1.405.542

C 09 b



Nouveaux copulants thermosensibles.

Société dite : THE FREDERICK POST CO. résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 10 juillet 1964, à 12^h 59^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 31 mai 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 28 de 1965.)

(3 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique le 18 juillet 1963 : la 1^{re} sous le n° 296.112, aux noms de MM. George SOSNOVSKY, John W. GARNER et Donald E. LASKOWSKI; les 2^e et 3^e, sous les n° 296.113 et 296.114, aux noms de MM. Albert Leo FURCH et John William KRUEGER.)

La présente invention se rapporte d'une manière générale à la préparation de composés azoïques et à un nouveau mécanisme pour effectuer l'union entre un composé de diazonium et une substance à copuler avec ce composé. L'invention se réfère particulièrement à la préparation de colorants azoïques.

Jusqu'à maintenant, on préparait les colorants azoïques par combinaison d'un agent copulant avec un composé de diazonium dans des conditions permettant d'effectuer la réaction recherchée. Un agent copulant, ou simplement « copulant », est un composé organique qui porte un atome d'hydrogène actif. Les copulants couramment utilisés sont des composés aromatiques qui portent un substituant hydroxyle ou amino ou carbonyle dans une position telle qu'un atome d'hydrogène se trouve activé.

L'invention se rapporte également à des compositions de composés diazoïques et d'agents réactifs formant avec les premiers des colorants, et en particulier à de telles compositions qui sont sensibles à la lumière et conviennent à la préparation de copies diazoïques.

Il était d'une pratique courante antérieurement de préparer de telles compositions réactives contenant diverses combinaisons de sels de diazonium, tels que des sels sensibles à la lumière, et d'agents copulant sur ces sels. La classe la plus courante de ces compositions est celle dans laquelle la copulation ne se produit pas en l'absence d'alcali dans la composition. Ces compositions sont habituellement combinées en milieu non alcalin par suite de la présence d'un acide. Après neutralisation de l'acide, un excès d'alcali provoque la réaction de copulation. Dans la pratique du domaine de la reproduction diazoïque, les matières combinées stables sont maintenues à l'état sec dans une couche sensible à la lumière. Ensuite après exposition à

la lumière actinique au travers d'un transparent portant un modèle, on crée un milieu alcalin provoquant le développement d'une image colorée, par exemple par humidification d'une feuille imprimée à la lumière au moyen d'une solution alcaline, ou par exposition de ladite feuille à du gaz ammoniac humide. Les récents progrès dans le domaine de la reproduction diazoïque ont conduit à la production de telles compositions dans lesquelles la copulation s'effectue par application de chaleur, cette dernière provoquant la libération ou la formation d'un réactif alcalin.

La présente invention est basée sur la découverte initiale qu'un certain acide benzoïque substitué dans le noyau, qui ne porte pas de substituant hydroxyle, amine ou carbonyle dans le cycle, et qui ne copule pas, pouvait être utilisé de manière à effectuer une réaction de copulation. Cette découverte a conduit à l'utilisation de composés organiques portant un ou plusieurs groupes acides carboxyliques dont un au moins est sujet à décarboxylation au chauffage, avec perte de CO₂, et par conséquent remplacement du groupe COOH par un atome d'hydrogène résiduel. La demanderesse a découvert que certains de ces composés, qui sont incapables de copuler avant décarboxylation, étaient également incapables de copuler avec formation de composés azoïques après décarboxylation. En addition aux composés décarboxylables qui ne copulent pas du tout avec des diazoïques lorsqu'on les traite avec les révélateurs habituels : gaz ammoniac ou solutions alcalines ou non alcalines, il en existe d'autres qui sont capables de copuler lorsqu'on les soumet aux conditions indiquées. On a constaté avec surprise que ces composés non copulants effectuaient une copulation lorsque la décarboxylation avait lieu en présence d'un composé diazoïque, et également que ces composés copu-

lants donnaient lieu à des réactions de copulation plus intenses par le mécanisme de décarboxylation en présence d'un composé diazoïque. En raison de ces constatations, ces composés décarboxylables sont désignés ci-après sous le nom de « précurseurs de copulants ». Il est possible que la décarboxylation donne une substance transitoire, par exemple un radical libre, capable de copuler avec un composé de diazonium, mais la demanderesse ne désire pas être liée par une théorie particulière quelconque.

Conformément à l'invention, on fait en sorte que ces précurseurs de copulants produisent des résidus copulants et pour ce faire on effectue la décarboxylation en présence d'un sel de diazonium. On ne peut pas utiliser n'importe quel sel de diazonium. Les composés de diazonium sont également sensibles à la chaleur et au-dessus d'une certaine température ils se décomposent avec perte des deux atomes d'azote du groupe diazo $-N=N-$. Seuls peuvent être utilisés les sels de diazonium qui restent dans cet état au cours de la décarboxylation.

Une famille des précurseurs de copulants définis ci-dessus comprend les acides benzoïques di- et tri-substitués dans le noyau. Le procédé de l'invention a été mis en pratique pour la première fois à partir d'une combinaison stable d'acide 2,4,6-trinitrobenzoïque et de chlorure de p-diéthylaminodiazobenzène. Ces substances ne copulent pas. Mais lorsqu'on chauffe cette combinaison sèche sur un support à 150 °C, il s'effectue rapidement une décarboxylation et la copulation suit. La température de 150 °C ne constitue pas une valeur critique. Aux températures plus basses, la formation de couleur s'effectue plus lentement. L'atome d'hydrogène du groupe acide carboxylique se combine avec l'atome de chlore du groupe $-N=N-Cl$ plutôt qu'avec une substance transitoire résultant de la décarboxylation, substance qui, selon l'opinion de la demanderesse, copule dans la position libérée par la décarboxylation.

On a également découvert d'autres combinaisons de sels de diazonium et d'acides carboxyliques qui se décarboxylent à la chaleur avec formation de couleurs en présence du sel de diazonium, combinaisons qui ne copulent pas en milieu non alcalin et parmi lesquelles certaines au moins copulent de la manière habituelle en milieu alcalin. On considère comme une règle admise que les composés aromatiques qui copulent possèdent une ou plusieurs positions libres dans le noyau. Parmi les acides carboxyliques de l'invention, il en est certains qui possèdent une ou plusieurs positions libres, et d'autres qui ne possèdent pas une position libre, et tous se refusent à copuler dans un milieu non alcalin en présence de composés de diazonium choisis, et copulent réellement lorsqu'on alcalinise. Les acides carboxyliques de l'invention se caractérisent

par la présence d'au moins un groupe $-OH$ comme substituant dans le noyau, groupe qui conduit à des couleurs plus foncées et plus intenses par sa présence.

En conséquence, et parmi les acides carboxyliques de l'invention, il existe (1) des composés connus dans la technique comme copulants, (2) des composés connus qu'un technicien expérimenté peut espérer être des copulants, (3) des composés connus et que les techniciens expérimentés ne peuvent s'attendre à considérer comme copulants, et (4) des composés inconnus antérieurement.

Parmi les précurseurs de copulants de l'invention inconnus antérieurement, il existe deux composés qu'on peut utiliser pour former des colorants denses, bleu noir, dans les meilleures conditions pour les reproductions diazoïques du commerce. Ces composés sont les deux versions de l'acide 3,5-dihalogénophloroglucinol carboxylique, l'une dans laquelle l'halogène est le brome et l'autre dans laquelle l'halogène est le chlore. La préparation de ces deux composés nouveaux et d'autres est discutée plus en détail ci-après. La réaction générique peut s'effectuer non seulement dans un milieu liquide et en solution, mais également dans un mélange solide pratiquement sec dans lequel les constituants essentiels sont en association suffisamment étroite pour qu'il existe un contact intime au moment de la décarboxylation. Ainsi, par exemple, on peut chauffer à 150 °C une feuille de papier, ou de tissu, ou une pellicule, ou la surface d'un support quelconque, revêtues ou imprégnées du mélange décrit ci-dessus, en vue de provoquer la formation d'un colorant, qui est bleu. On peut utiliser un tel papier revêtu pour la préparation d'épreuves de copies diazoïques lorsque le composé de diazonium de la combinaison est sensible à la lumière. Dans un tel emploi, la face revêtue du papier est exposée à la lumière ultra-violettes sous un milieu d'écran, ou un transparent, par exemple un tracé. Seul le composé de diazonium est décomposé par la lumière actinique, de sorte qu'il ne se forme pas de coloration au chauffage lorsque le composé de diazonium a été décomposé; par contre, il se forme une coloration durant la décarboxylation lorsque le revêtement est protégé de la lumière actinique.

L'invention comprend donc un procédé de préparation de composés azoïques, procédé qui consiste à chauffer un mélange contenant en contact intime un composé de diazonium et un composé portant un groupe acide carboxylique sujet à décarboxylation lorsqu'on le chauffe, composé qui est un précurseur de copulant, ledit précurseur étant normalement stable dans ledit mélange, afin de provoquer la décarboxylation dudit précurseur et de former une substance transitoire qui simultanément copule avec ledit composé de diazonium.

L'invention comprend également, à titre de pro-

duit nouveau le colorant azoïque constitué par le produit de réaction obtenu dans la décarboxylation à la chaleur en présence d'un composé de diazonium, d'un précurseur de copulant portant au moins un groupe acide carboxylique sujet à décarboxylation par la chaleur.

L'invention comprend en outre, à titre de produit nouveau, une composition chromogène sensible à la chaleur, composition qui comprend, en association intime, un précurseur de copulant portant au moins un groupe acide carboxylique et décarboxylable et un composé de diazonium, ledit précurseur étant incapable tel quel de copuler avec le composé de diazonium.

Dans un de ses modes de réalisation, l'invention concerne une composition chromogène qui contient, en association étroite permettant un contact réactif, un sel de diazonium qui réagit normalement dans les copulations avec formation de colorant azoïque, et un précurseur de copulant décarboxylable, ledit précurseur étant un composé aromatique carboxylique qui contient au moins un noyau aromatique portant un substituant $-COOH$, ledit composé portant en outre dans un noyau au moins un substituant choisi dans le groupe formé par les substituants $-OH$, $-Br$, $-Cl$, C_xH_{2x+1} , aryloxy et acyloxy, avec au moins un substituant $-OH$ et se caractérisant par son inaptitude à copuler à température normale et dans un milieu choisi avec ledit sel de diazonium et à former un colorant, mais présentant par contre la caractéristique de réagir et de copuler dans le même milieu à la température de décarboxylation.

L'invention comprend également, dans un autre de ses aspects, une composition photosensible normalement stable qui contient, en association intime permettant un contact réactif dans un milieu acide

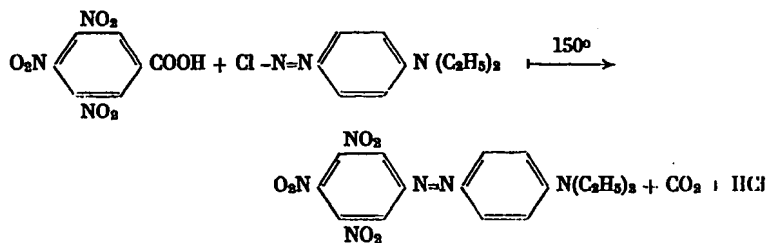
à la température élevée mentionnée ci-après un sel de diazonium photosensible et l'acide 3,5-di-X-phloroglucinol carboxylique (X étant le chlore ou le brome), ledit acide carboxylique étant sujet à décarboxylation à température élevée et donnant lieu à la formation d'un colorant azoïque lorsqu'on le décarboxyle en présence dudit sel de diazonium.

Dans un autre mode de réalisation, l'invention comprend également, à titre d'article nouveau, un article sensible à la lumière consistant en un support qui porte une couche d'une composition normalement stable mais réactive à la température élevée avec formation d'un colorant azoïque, composition qui comprend, en association intime permettant un contact réactif à ladite température élevée, un sel de diazonium photosensible et un précurseur de copulant pour ce sel, ledit précurseur étant l'acide 3,5-diX-phloroglucinol carboxylique (X étant le chlore ou le brome) qui possède la propriété caractéristique de se décarboxyler à température élevée et de copuler à cette température de décarboxylation avec le sel de diazonium, en formant un colorant azoïque.

L'invention est décrite et illustrée ci-après en référence à son utilisation dans le domaine de la copie diazoïque, ainsi qu'à son utilisation dans la préparation d'un colorant azoïque isolé. A partir de ces illustrations, on peut facilement déduire d'autres applications variées qui restent d'évidence dans le cadre de l'invention.

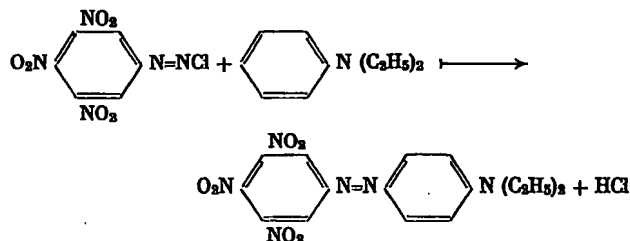
Lorsque la réaction générique est effectuée dans un milieu liquide, la réaction peut être effectuée dans un récipient résistant à la pression lorsque la température de décarboxylation n'est pas atteinte à pression atmosphérique.

La réaction est représentée par le schéma ci-après :



L'identité du produit de réaction du schéma ci-dessus a été vérifiée de la manière habituelle par

inversion des rôles des cycles aromatiques conformément au schéma ci-après :



Les colorants formés dans les deux réactions indiquées ci-dessus se sont montrés identiques à la spectrographie, ce qui confirme la nouvelle réaction de l'invention telle qu'illustrée ci-dessus, et, au moins dans ce cas, indique que la copulation s'effectue dans la position du groupe COOH disparu.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1. — Cet exemple illustre un mode de réalisation de l'invention appliqué à une copie diazoïque développable à la chaleur.

On prépare une solution contenant 64 mg d'acide 2,4,6-trinitrobenzoïque (I) dans 32 ml d'acétone. On revêt une feuille de papier de support de cette solution et on la sèche; la quantité de soluté appliquée est de 0,0266 mg/cm². On prépare ensuite une solution à 1 % dans l'eau du sel double chlorure de zinc-chlorure de p-diazodiéthylaniline. Cette solution est appliquée en revêtement sur la feuille séchée, la feuille est séchée à nouveau; la quantité de sel de diazonium appliquée, y compris ZnCl₂, est de 0,0236 mg/cm². On expose la feuille séchée à la lumière ultra-violette au travers d'un transparent portant un modèle jusqu'à ce que le composé diazoïque présent dans les zones non recouvertes par le modèle soit décomposé par la lumière. La feuille exposée est ensuite chauffée dans une presse à plateaux pendant 10 secondes à 150 °C; le modèle est reproduit en couleur bleue.

Exemple 2. — Cet exemple illustre un mode de réalisation de l'invention dans lequel on effectue la réaction en milieu liquide et on isole le colorant.

On dissout 0,694 g du sel double chlorure de zinc-chlorure de p-diazodiéthylaniline et 0,514 g d'acide 2,4,6-trinitrobenzoïque (I) dans 25 ml de dioxane purifié et on chauffe au reflux pendant 30 minutes. Le mélange de réaction fortement coloré est alors dilué au volume final de 150 ml par de l'eau; le colorant insoluble est filtré, séché, dissous dans la quantité minimum d'acétone (5 à 10 ml). On chromatographie la solution acétonique sur une colonne de gel de silice (150-200 g) qui a été garnie en dispersion à l'aide de n-hexane. On utilise comme éluants : du n-hexane à 100 %, suivi d'une solution 50 : 50 de n-hexane-éther éthylique, et finalement d'éther éthylique pur jusqu'à ce que le colorant émerge de la colonne. On recueille une partie centrale de la bande de colorant émergeante afin d'éviter les impuretés dues à un chevauchement possible de la bande du colorant avec des produits secondaires de réaction dans les bandes voisines.

Par évaporation du solvant d'éluion, on obtient le colorant azoïque purifié sous forme de cristaux

d'un vert jaune intense, P.F. 203-206 °C (non corrigé).

La mise en pratique de l'invention avec l'acide 2,4,6-trinitrobenzoïque n'est pas limitée à l'utilisation comme composé de diazonium du sel double chlorure de zinc-chlorure de p-diazodiéthylaniline. Le tableau ci-après indique les couleurs obtenues avec d'autres composés de diazonium en remplacement du composé utilisé dans l'exemple 1.

TABLEAU I

*Couleur développée à la chaleur
à partir d'acide 2,4,6-trinitrobenzoïque
et de sels doubles de chlorure de zinc
et de divers composés diazoïques*

Exemple n°	Composé de diazonium (à l'état de sel double avec le chlorure de zinc)	Couleur développée à la chaleur
3.....	p-diazo-2,5-diéthoxy-4-tolyl- mercaptobenzène.....	Rouge
4.....	p-diazo-3-méthoxy-4-méthyl- benzylaniline.....	Bleu
5.....	p-diazo-2,5-dibutoxy-4-ben- zoylaminobenzène.....	Rouge
6.....	p-diazo-4-éthylbenzylaniline..	Bleu pourpre
7.....	p-diazo-3-chloro-4-diéthylani- line.....	Brun rouge
8.....	p-diazo-2,5,4'-triéthoxydiphé- nyle.....	Rouge
9.....	p-diazodiéthylaniline.....	Bleu

L'invention n'est pas limitée à l'utilisation de l'acide 2,4,6-trinitrobenzoïque. Le tableau II ci-après indique les résultats obtenus avec d'autres dérivés d'acides benzoïques copulés avec des sels doubles de chlorure de zinc et de différents chlorures de diazonium. Pour les résultats qui sont rapportés dans le tableau II, le mode opératoire de préparation des colorants azoïques est le même que celui de l'exemple 1 mais avec deux modifications : les températures de décarboxylation et les taux de décarboxylation varient avec le précurseur de copulant utilisé, nécessitant une concentration plus forte du précurseur pour produire des densités de couleur correctes pour reproduction diazoïque. Les quantités utilisées de précurseurs du tableau II représentent 0,30 à 0,50 mg par centimètre carré de revêtement, sauf dans le cas de l'acide 2,4,6-trinitrobenzoïque pour lequel la quantité utilisée a été indiquée dans l'exemple 1.

Dans le tableau II ci-après, le composé diazoïque porte un numéro de référence, dont la signification est donnée en bas de tableau; étant entendu que le dérivé de p-diazodiéthylaniline de l'exemple 1 est le diazoïque n° 1.

(Voir tableau II, page 5)

TABLEAU II

Exemple n°	Précurseur de copulant	Précurseur n°	Diazoïque (*)	Couleur	Température °C
10.....	Acide-2,4,6-trinitrobenzoïque.....	I	N° 2	Rouge	150
11.....	Acide-2,4,6-tris-3,5-dinitrobenzoyloxybenzoïque.....	II	N° 3	Brun	190
12.....	Acide 2,6-di-3'5'-dinitrobenzoyloxybenzoïque.....	III	N° 3	Brun	190
13.....	Acide 2,4,6-tris-trichloracétoxybenzoïque.....	IV	N° 4	Brun-rouge	190
14.....	Acide 2,6-di-trichloracétoxybenzoïque.....	V	N° 2	Rouge	190
15.....	Acide 2,6-di-trifluoracétoxybenzoïque.....	VI	N° 2	Rouge	190
16.....	Acide 2,4,6-trichlorobenzoïque.....	VII	N° 2	Brun	150
17.....	Acide 2,3,6-trichlorobenzoïque.....	VIII	N° 3	Vert-bleu	150
18.....	Acide 2,4,5-trichlorobenzoïque.....	IX	N° 3	Vert-bleu	150
19.....	Acide 2,6-dichloronitrobenzoïque.....	X	N° 3	Cris-bleu	170
20.....	Acide 2,6-dichloronitrobenzoïque.....	X	N° 5	Cris-bleu	170
21.....	Acide 2,4-dichloronitrobenzoïque.....	XI	N° 3	Bleu	150
22.....	Acide 2,4-dichloronitrobenzoïque.....	XI	N° 5	Bleu	150
23.....	Acide 2-bromonitrobenzoïque.....	XII	N° 2	Vert-bleu	150
24.....	Acide 2-bromonitrobenzoïque.....	XII	N° 3	Vert-bleu	150
25.....	Acide 2-bromonitrobenzoïque.....	XII	N° 5	Vert-bleu	150

(*) Diazoïque : N° 2 : p-diazo-2,5-diéthoxy-4-tolylmercaptobenzène;
N° 3 : p-diazo-4-éthylbenzylaniline;
N° 4 : p-diazo-3-chloro-4-diéthylaniline;
N° 5 : p-diazo-2,5-dibutoxy-4-benzoylaminobenzène.

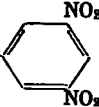
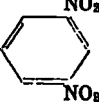
Les précurseurs de copulants énumérés dans le tableau II ci-dessus sont des dérivés de l'acide benzoïque portant deux ou trois substituants dans une position connue, illustrée dans le tableau III ci-après, dans lequel on a rapporté également les points de fusion. Lorsque la position est douteuse,

on l'a désignée par x. Les positions occupées sur le cycle de l'acide benzoïque sont les suivantes :

(Voir tableau III, ci-dessous)

Certains des précurseurs énumérés ci-dessous ont été préparés spécialement de la manière suivante :

TABLEAU III

Précurseur n°	Positions	Substituants	Nom	P. F. °C
I.....	2,4,6	-NO ₂	Voir tableau II	Se décompose à 210 °C
II.....	2,4,6	-O-CO- 	Idem	205-206
III.....	2,6	-O-CO- 	Idem	201-203
IV.....	2,4,6	-O-CO-CCl ₃	Idem	179-183
V.....	2,6	-O-CO-CCl ₃	Idem	126-129
VI.....	2,6	-O-CO-CF ₃	Idem	173-178
VII.....	2,4,6	-Cl	Idem	161-163
VIII.....	2,3,6	-Cl	Idem	163-164,5
IX.....	2,4,5	-Cl	Idem	163-164
X.....	2,6 x	-Cl -NO ₂	Idem	188-190
XI.....	2,4 x	-Cl -NO ₂	Idem	159-160
XII.....	2 x	-Br -NO ₂	Idem	150-152

Préparation n° 1 de l'acide 2,4,6-tris-3,5-dinitrobenzoyloxybenzoïque (II).

On dissout 6 g de chlorure de 3,5-dinitrobenzoyle, qualité du commerce, dans de la pyridine anhydre (300 ml) dans un ballon à fond rond de 500 ml. On dispose dans le ballon un thermomètre un agitateur magnétique et un condenseur à reflux avec tube de séchage. On ajoute à la solution, par petites portions, 17 g d'acide 2,4,6-trihydroxybenzoïque. On maintient la température inférieure à 30 °C à l'aide d'un bain de refroidissement au cours de l'addition de l'acide benzoïque.

Lorsque l'addition de l'acide est terminée, on porte la température du mélange de réaction à 50-60 °C. On maintient le mélange de réaction à cette température pendant 24 heures. On verse le mélange de réaction épais, de couleur brune, dans une capsule à évaporation et on laisse l'excès de pyridine s'évaporer à température ambiante. On redisperse ensuite le résidu lourd de couleur jaune brun dans de l'acide chlorhydrique 6N. On dilue le mélange obtenu à volume final de 2 litres par de l'eau. On filtre les matières solides, on lave à l'eau jusqu'à ce que le produit soit exempt d'acide minéral, on sèche à l'air; on obtient 49 g d'acide 2,4,6 - tris - 3,5 - dinitrobenzoyloxybenzoïque brut. On dissout ce produit par extraction répétée avec des mélanges frais de benzène-acétone (4 : 1).

On chromatographie la solution sur colonne de gel de silice. La colonne a été garnie à l'aide d'une dispersion de gel de silice (1 200 g) et de n-hexane. On utilise comme éluants ; du benzène à 100 %, suivi d'un mélange 50 : 50 de benzène-acétone et finalement de méthanol à 100 %. Par évaporation du solvant à l'air, on recueille l'acide 3,5-dinitrobenzoyloxybenzoïque purifié par chromatographie à l'état de cristaux de couleur jaune pâle (38,5 g) P.F. 205-206 °C. L'analyse infra-rouge du dérivé purifié par chromatographie ne permet pas de déceler un groupe hydroxyle.

Préparation n° 2 de l'acide 2,6-di-3,5-dinitrobenzoyloxybenzoïque (III).

On suit le mode opératoire de la préparation n° 1. On met en suspension 51,5 g de chlorure de 3,5-dinitrobenzoyle dans 400 ml de pyridine anhydre. On maintient le mélange à 30 °C dans un bain de refroidissement et on ajoute par petites portions 15,2 g d'acide 2,6-dihydroxybenzoïque anhydre en une heure environ. Lorsque l'addition de l'acide est terminée, on maintient le mélange de réaction à 50 °C pendant 24 heures. On suit le mode opératoire de la préparation n° 1 et on obtient 16 g de cristaux brun jaune fondant à 201-203 °C.

Préparation n° 3 de l'acide 2,4,6-tris-trichloracétoxybenzoïque (IV).

On dissout 3,6 g d'acide 2,4,6-trihydroxybenzoïque, qualité du commerce, dans 100 ml de pyri-

dine anhydre, dans un ballon à fond rond et à 3 tubulures de 300 ml, équipé d'un barreau d'agitation magnétique, d'un condenseur à reflux, d'un tube de séchage, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome. On maintient le mélange dans un bain refroidissant à 30 °C environ et on ajoute goutte à goutte en 30 minutes environ 12,9 g de chlorure de trichloracétyle. Après l'addition du chlorure, on laisse la température du mélange de réaction monter à 50 °C et on maintient à cette température pendant 24 heures.

L'isolement et la purification de l'acide 2,4,6-tris - trichloracétoxybenzoïque s'effectuent par le même mode opératoire que dans la préparation n° 1. On isole 2,5 g de cristaux brun pâle d'acide tris - trichloracétoxybenzoïque purifié, P.F. 179-182 °C.

Préparation n° 4 de l'acide 2,6-di-trichloracétoxybenzoïque (V).

On dissout à 30 °C 15,4 g d'acide 2,6-dihydroxybenzoïque anhydre dans 400 ml de pyridine anhydre. On maintient le mélange à 30 °C dans un bain refroidissant en ajoutant goutte à goutte en 40 minutes 41,5 g de chlorure de trichloracétyle. Après l'addition du chlorure, on porte la température du mélange de réaction à 50 °C et on la maintient à cette valeur pendant 24 heures.

En terminant comme déjà indiqué ci-dessus, on isole 8,5 g de cristaux brun pâle de l'acide, de P.F. 126-129 °C.

Préparation n° 5 de l'acide 2,6-di-trifluoracétoxybenzoïque (VI).

On dissout 15,5 g d'acide 2,6-dihydroxybenzoïque du commerce dans de la pyridine anhydre (400 ml) dans un ballon à fond rond et à 3 tubulures de 500 ml. On équipe le ballon d'un barreau d'agitation magnétique, d'un thermomètre, d'un condenseur à reflux portant un tube de séchage, et d'un tube d'introduction de gaz, en verre, dirigé vers le fond du ballon et immergé dans la solution pyridinique. On relie ce tube d'introduction à une bouteille contenant du chlorure de trifluoracétyle gazeux. La bouteille est pesée avant la préparation. On refroidit le contenu du ballon à 0-5 °C puis on fait barboter lentement 30,8 g du gaz dans le mélange de réaction. Pendant tout ce barbotage, on maintient la température à 0-5 °C. Au bout de 2 heures 30 on a introduit la quantité de gaz requise. On maintient encore le mélange de réaction à 0-5 °C pendant 2 heures après l'addition du gaz. On porte ensuite progressivement la température à 40 °C. On maintient à la même température pendant 20 heures. On dilue la masse brune épaisse par un excès de pyridine et on isole le produit de réaction en versant le mélange dans de l'eau froide (1,4 litre). On filtre la matière solide, on la lave soigneusement avec de l'eau froide et on la sèche à l'air.

Des essais préliminaires de copulation avec des composés diazoïques à réaction rapide font apparaître une petite couleur de fond qu'on a attribuée à une copulation due à une substitution incomplète sur les groupes hydroxy de l'acide dihydroxybenzoïque. A la suite de cette observation, on a répété l'opération d'acylation au chlorure de trifluoracétyle sur la substance isolée comme décrit ci-dessus en opérant exactement comme la première fois. L'opération finale d'isolement donne 10 g de produit de réaction brut. L'examen du produit brut par spectrographie infrarouge ne permet pas de détecter de groupe hydroxyle.

On dissout un échantillon de 1 g du dérivé trifluoracétoxylé dans 8 ml d'un mélange méthanol-dioxane (25 : 75). On chromatographie la solution sur une colonne de gel de silice (89 g). On utilise comme éluants : une solution de benzène à 40 % dans le dioxane, suivie de dioxane pur et finalement de méthanol pur. Le dérivé trifluoracétoxylé est élué par le dioxane. Après évaporation du solvant, on isole un solide cristallin de couleur brun pâle (0,78 g, P.F. 173-178 °C). L'analyse infrarouge ne fait pas apparaître de groupe hydroxyle.

L'invention n'est pas limitée à l'utilisation des précurseurs de copulant nommément mentionnés ci-dessus. D'autres dérivés de l'acide benzoïque peuvent également donner satisfaction, aussi bien des composés monocycliques que polycycliques. Par exemple, de nombreux précurseurs décarboxylables à la chaleur, qui sont des dérivés hydroxylés de l'acide benzoïque, entrent dans le cadre de l'invention. Le cycle portant le groupe carboxyle porte également des substituants, y compris un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe formé par —OH, —Br, —Cl et les groupes alcoyles inférieurs représentés par $-C_xH_{2x+1}$, les groupes aryloxy et acyloxy, et essentiellement au moins un groupe —OH. Dans les composés polycycliques, le cycle manquant de groupe carboxyle peut être dépourvu de substituant ou peut porter un ou plusieurs substituants.

La nature et la position des substituants dans les copulants de la technique antérieure déterminent à l'avance la stabilité du composé vis-à-vis de la copulation en présence d'un sel de diazonium approprié dans un milieu choisi, et l'aptitude à copuler par modification du milieu, modification qui consiste couramment en un passage du milieu acide au milieu alcalin.

Certains précurseurs de copulants de l'invention ne copulent pas dans un milieu choisi pour éviter la copulation à température normale, mais pour provoquer la copulation aux températures élevées auxquelles le précurseur est décarboxylé. Ces précurseurs sont des acides benzoïques substitués dans le noyau. Ils se distinguent des autres acides ben-

zoïques substitués de l'invention par la présence de groupes —OH. Ils se décarboxylent tous au chauffage en présence d'un sel de diazonium et forment des couleurs exactement comme les autres acides benzoïques mentionnés ci-dessus qui ne contiennent pas de groupe —OH. La présence d'un ou plusieurs groupes —OH conduit à des couleurs plus intenses que celles obtenues avec les dérivés qui ne portent pas ces groupes —OH et manquent par ailleurs d'autres groupes chromophores, comme le groupe nitro. Les compositions contenant les précurseurs de l'invention qui forment une couleur par chauffage provoquant une décarboxylation présentent l'avantage supplémentaire de pouvoir être développées avec formation de couleur sans application de chaleur par le mode opératoire classique consistant à rendre la composition alcaline par emploi d'une solution alcaline ou de gaz ammoniac humide. On notera que mêmes les précurseurs qui ne possèdent pas de positions libres, telles que considérées habituellement comme nécessaires à la copulation dans un milieu alcalin, copulent effectivement dans ces conditions, contre toute attente. En dehors de l'exposition des faits, on ne donnera pas ici de théorie relative au mécanisme de la copulation alcaline pour expliquer la différence observée dans les couleurs lorsqu'on développe à la chaleur et lorsqu'on développe à l'alcali.

Pour des raisons de commodité d'exposition dans les exemples qui suivent, le mode opératoire utilisé dans ces exemples, toujours le même, est exposé ci-après; les exemples ne diffèrent que par les précurseurs utilisés.

Mode opératoire :

On revêt du papier au moyen d'une émulsion d'acétate de polyvinyle et on le sèche; ce papier revêtu constituera le support des agents utilisés. On applique une solution alcoolique du précurseur au papier revêtu et on évapore l'alcool. On applique ensuite une composition aqueuse stabilisante de diazonium qu'on sèche à une température ne dépassant pas 60 °C. On ne note pas de formation de couleur dans ce séchage. On soumet ensuite le papier à la lumière actinique sous un transparent portant un modèle de la manière habituelle pour les épreuves diazoïques, afin de former une image développable du modèle. La lumière détruit le composé de diazonium dans la couche sensible, laissant la matière sensible non décomposée dans les zones non exposées. La feuille exposée à la lumière est ensuite chauffée à une température comprise entre 130 et 150 °C pendant 5 à 10 secondes. Il se forme une image colorée dont la couleur sera indiquée dans chaque exemple.

Composition d'encollage :

Emulsion d'acétate de polyvinyle (à 30 % de matières solides).

Solution de précurseur :

Précurseur.....	1 gramme
Méthanol.....	100 ml

Composition sensibilisante :

Eau.....	90 ml
Sel double de chlorure de zinc-chlorure de p-diazo-diéthylaniline.....	1 gramme
Acide tartrique.....	1 gramme
Émulsion d'acétate de polyvinyle (à 45 % de matières solides).....	10 ml
Saponine.....	0,1 gramme

Les conditions observées et les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV ci-après dans lequel le précurseur est désigné par un numéro en chiffres romains. Le tableau indique également la couleur obtenue par décarboxylation. A la suite du tableau, on a indiqué la nature des précurseurs correspondant aux numéros indiqués avec leur procédé de préparation lorsqu'il a paru nécessaire de l'indiquer.

TABLEAU IV

Exemple	Précurseur n°	Température °C	Chauffage	Couleur
26....	XIII	130	5	Bleu intense.
27....	XIV	150	5	Bleu-noir intense.
28....	XV	150	5	Bleu-noir intense.
29....	XVI	150	7	Bleu-noir.
30....	XVII	140	8	Bleu-noir.
31....	XVIII	140	5	Bleu ciel.
32....	XIX	150	7	Bleu ciel.
33....	XX	150	6	Bleu.
34....	XXI	150	10	Orangé jaune.
35....	XXII	140	6	Bleu noir.
36....	XXIII	150	7	Rouge pêche.
37....	XXIV	150	6	Bleu.
38....	XXV	150	6	Noir.

Nature des précurseurs utilisés et procédé de préparation :

Précurseur XIII (exemple 26). — On prépare l'acide phloroglucinol carboxylique conformément au procédé décrit par Piazza dans « Zeitschrift für Physikalische Chemie », vol. 93 (1919), p. 185. C'est un copolymère connu qui, lorsqu'on l'alcalinise, par exemple avec du gaz ammoniac humide, donne une couleur marron.

Précurseur XIV (exemple 27). — On prépare l'acide 3,5-dibromo phloroglucinol carboxylique de la manière suivante : on met en suspension 170 g d'acide phloroglucinol carboxylique (XIII) dans 2 000 ml d'acide acétique glacial à la température de 20 °C. On ajoute en une heure et sous agitation une solution de 325 g de brome dans 650 ml d'acide acétique glacial. On refroidit lorsque c'est nécessaire pour maintenir la température infé-

rieure à 30 °C. On filtre le produit de réaction, on lave à l'acide acétique glacial puis au chloroforme et on sèche. Rendement : 258 g, 79 %.

Un échantillon recristallisé de sa solution dans le méthanol par addition de chloroforme et refroidissement donne à l'analyse élémentaire pour C, H et Br des résultats correspondant à la formule globale $C_7H_4O_5Br_2$.

Analyse élémentaire :

Trouvé (%) :	C = 25,96	H = 1,22	Br = 48,75
Théorie (%) :	C = 25,64	H = 1,22	Br = 48,68

Le P.F. est de 186 à 192 °C, avec dégagement de gaz selon la vitesse de chauffage. Ce composé a déjà été recherché mais les efforts faits pour le préparer sont restés sans succès (Monatshefte der Chemie, vol. 32, p. 77). En conséquence, il n'était connu antérieurement ni comme composé ni comme copulant.

Précurseur XV (exemple 28). — On a préparé l'acide 3,5 - dichlorophloroglucinol carboxylique de la manière suivante; on met en suspension 34 g d'acide phloroglucinol carboxylique anhydre (XIII) dans 200 ml d'acide acétique glacial, dans un ballon équipé d'un condenseur à reflux, d'un agitateur étanche et d'une tubulure d'introduction des gaz. On introduit lentement en une demi-heure 28,5 g de chlore en refroidissant si nécessaire pour maintenir la température au-dessous de 25 °C. On refroidit ensuite à 16 °C, on sépare les matières solides par filtration et on les lave rapidement à l'acide acétique glacial. On les sèche. A la fusion, le gaz combiné se dégage. Le composé est nouveau.

Précurseur XVI (exemple 29). — On suppose que ce composé est l'acide x-acétoxy-y,6-dihydroxy-3,5-dibromobenzoïque, dans lequel x et y sont répartis dans les positions 2 et 4 à la suite du procédé décrit ci-après :

On dissout 5 g d'acide 3,5-dibromo-2,4,6-trihydroxybenzoïque (XIV) dans 40 ml d'anhydride acétique à 50 °C. Par chauffage à une température comprise entre 60 et 65 °C il se forme un précipité qu'on filtre, qu'on lave au chloroforme et qu'on sèche. Rendement : 2,5 g. P.F. 192-195 °C (dégagement de gaz). Le composé recristallisé dans le méthanol chaud présente un P.F. de 192 °C avec dégagement de gaz. C'est un composé nouveau.

Analyse élémentaire :

Trouvé (%) :	C = 29,70	H = 1,69
Théorie (%) :	C = 29,12	H = 1,64

Précurseur XVII (exemple 30). — C'est l'acide 3,5 - dibromo - 2,6 - dihydroxybenzoïque. Ce composé a été préparé conformément au procédé décrit par E. Fisher dans « Liebig's Annalen der Chemie », vol. 371, p. 307. On peut s'attendre à ce que ce composé soit un copulant.

Précurseur XVIII (exemple 31). — On prépare l'acide 3,5 - dibromo - 4 - benzoxyloxy - 2,6 - dihydroxybenzoïque de la manière suivante :

On traite une solution de 27,5 g du précurseur XVIII (exemple 30) dans 200 ml d'acide acétique glacial par une solution de 29,2 g de brome dans 60 ml d'acide acétique glacial. La température monte de 20 à 30 °C; il se forme un précipité qu'on filtre, qu'on lave au chloroforme et qu'on sèche. Ce produit fond à 180-188 °C avec dégagement de gaz. Ce produit est nouveau.

Précurseur XIX (exemple 32). — C'est le 2,4,6,3',5' - pentahydroxy - 3 - carboxydiphényle. On dissout 9 g de phloroglucide (le dérivé correspondant au produit recherché mais avec H à la place de COOH) dans 200 ml d'eau et on chauffe à 85 °C. On ajoute avec soin 20 g de bicarbonate de sodium et on refroidit la solution à 50 °C. On filtre la masse et on traite le filtrat par 50 ml d'HCl concentré (à 36,5 %). Le produit qui précipite est filtré, lavé à l'eau glacée et séché. Au chauffage, il ne fond pas mais se carbonise et forme des serpents de pharaon et des étincelles. Le composé est nouveau.

Précurseur XX (exemple 33). — On prépare le 5,2',4',6' - tétrabromo, 2,4,6,3',5' - pentahydroxy - 3 - carboxydiphényle en opérant de la manière suivante : on met en suspension 13,25 g du composé XIX de l'exemple 32 dans 100 ml d'acide acétique glacial. On y ajoute une solution de 32 g de brome dans 64 ml d'acide acétique glacial. Au fur et à mesure que la bromuration s'effectue, le produit se dissout. On isole le produit de réaction par évaporation de l'acide acétique à température ambiante. A la fusion du produit, il se dégage un gaz. Ce composé est un composé nouveau.

Précurseur XXI (exemple 34). — On prépare l'acide 2,6-dibromogallique conformément au procédé décrit par Grimaux dans les « Comptes rendus de l'Académie des Sciences », vol. 64, p. 977. Le composé est connu mais on ne pouvait pas le considérer comme un copulant.

Précurseur XXII (exemple 35). — On prépare l'acide 3,5 - dibromo - gamma - résorcylique par le mode opératoire décrit dans l'exemple 2 dans lequel on remplace 1 mole d'acide phloroglucinol carboxylique par un mode d'acide gamma-résorcylique. Le composé est connu mais on ne pouvait pas s'attendre à ce qu'il constitue un copulant.

Précurseur XXIII (exemple 36). — L'acide 2-hydroxy-1-naphtoïque est un copulant connu.

Précurseur XXIV (exemple 37). — On prépare l'acide méthylphloroglucinol carboxylique par le procédé décrit par Schreier et Wenzel dans « Monatshefte für Chemie », vol. 25, p. 312. Le composé est connu et considéré comme un copulant. Le groupe méthyle peut être remplacé par d'autres radicaux alcoyles inférieurs tels que les groupes

éthyle, propyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, tert-pentyle, néopentyle, hexyle, isohexyle, etc., représentés par la formule C_xH_{2x+1} .

Précurseur XXV (exemple 38). — On prépare l'acide 5 - bromo - 3 - méthylphloroglucinol carboxylique par le procédé décrit par Schreier et Wenzel dans « Monatshefte für Chemie » vol 25, p. 314. Le composé est connu mais on ne pouvait pas s'attendre à la considérer comme copulant. Le groupe méthyle peut être remplacé par un groupe éthyle ou propyle, ou d'autres groupes alcoyles de formule C_xH_{2x+1} .

Les précurseurs des exemples 26 à 38 sont tous des acides benzoïques substitués dans le noyau. Ils se distinguent de ceux des exemples 1 à 25 par la présence d'au moins un groupe OH. La présence d'un ou plusieurs groupes OH conduit à des couleurs plus intenses que celles de dérivés manquant de groupe OH ou manquant par ailleurs d'autres groupes chromophores comme les groupes nitro, lorsqu'on les couple par décarboxylation thermique.

Dans les exemples qui précèdent, l'acide tartrique utilisé dans la composition sensibilisante est un exemple des acides faibles en usage courant dans le domaine de la reproduction diazoïque pour assurer la stabilité et une longue conservation avant exposition. L'acidité du précurseur lui-même assure également cette même fonction. L'invention n'est pas limitée aux composés de diazonium utilisés dans les exemples précédents. D'autres composés diazoïques peuvent être utilisés dans la copulation par décarboxylation thermique. Les précurseurs des exemples 26 à 28, 30, 31, 34, 35 et 37 ont été utilisés dans le même mode opératoire avec les composés de diazonium énumérés ci-après qu'on a utilisés à l'état de sels doubles avec le chlorure de zinc ou à l'état de sulfate ou de chlorure.

A l'état de sels doubles, les composés de diazonium de :

- p-diazo-N,N-diméthylaniline;
- p - diazo - N - méthyl - N - bêta - hydroxyéthylaniline;
- p - diazo - N - éthyl - N - bêta - hydroxyméthylaniline;
- p - diazo - N - éthyl - N - benzylaniline;
- p - diazo - N - méthyl - N - benzyl - o-anisidine;
- p - diazo - morpholinobenzène;
- p - diazo - o - chloro - N,N - diéthylaniline;
- p - diazo - N - éthyl - o - toluidine;
- p - diazo - N,N - diéthyl - m - toluidine;
- p - diazo - N,N - diéthyl - m - phénétidine;
- p - diazo - N,N - diéthyl - m - carboxyaniline;
- p - diazo - 2,5 - diéthoxy morpholinobenzène;
- p - diazo - 2,5 - dibutoxy morpholinobenzène;
- p - diazo - N - benzol - 2,5 - diéthoxyaniline;
- p - diazo - N - benzoyl - 2,5 - dibutoxyaniline;

p - diazo - 2,5 - diméthoxy - p - tolyl mercapto benzène.

A l'état de sulfate, le composé de diazonium de :
p - diazo - diphenylamine.

A l'état de chlorure, le composé de diazonium du :
p - diazo - 2,5,4' - triéthoxydiphényle.

Dans tous les cas, la décarboxylation thermique a provoqué l'apparition de couleur.

L'invention ayant été décrite en détail, on comprendra que des modifications et des variantes peuvent être réalisées sans se départir du domaine et de l'esprit de la présente invention.

RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

A. Un procédé de préparation de composés azoïques remarquable notamment par les points suivants pris isolément ou en combinaisons :

1° On chauffe un mélange qui comprend, en contact intime, un composé de diazonium et un composé portant un groupe acide carboxylique et sujet à la décarboxylation lorsqu'on le chauffe, composé qui constitue un précurseur de copulant, normalement stable dans ledit mélange, mais qui, au chauffage, subit une décarboxylation avec formation d'une substance transitoire qui copule simultanément avec le composé de diazonium;

2° Le précurseur de copulant est un acide benzoïque substitué dans le noyau;

3° L'acide benzoïque substitué ne porte que deux substituants dans le noyau;

4° L'acide benzoïque substitué ne porte que 3 substituants dans le noyau;

5° Les substituants présents dans le noyau sont identiques;

6° L'acide benzoïque substitué ne porte que 3 substituants dans le noyau dont deux seulement sont identiques;

7° L'acide benzoïque substitué porte 2 ou 3 substituants dans le noyau, substituants qui sont des atomes de chlore, de brome, des radicaux NO_2 , $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ ou $-\text{O}-\text{CO}-\text{CX}_3$ dans lequel X est un halogène;

8° L'acide benzoïque substitué est l'acide 2,4,6-trinitrobenzoïque;

9° Le composé azoïque formé est coloré;

10° Le précurseur de copulant porte au moins un substituant dans le noyau choisi dans le groupe formé par les substituants $-\text{OH}$, $-\text{Br}$, Cl , $-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ aryloxy et acyloxy, avec au moins un substituant OH dans le noyau; il se caractérise par son incapacité à copuler à température normale et dans un milieu déterminé avec le sel de diazonium et à former un colorant, mais il se caractérise en outre par son aptitude à réagir avec copulation dans le même milieu à une température à laquelle il se produit une décarboxylation;

11° Le précurseur de copulant réagit à la température de décarboxylation en milieu alcalin;

12° Le composé aromatique carboxylique est un composé monocyclique;

13° Toutes les positions du composé aromatique carboxylique portent des substituants;

14° Le composé de diazonium est photosensible;

15° Le composé de diazonium, photosensible, est présent dans une couche, dans une épreuve tirée à la lumière, dans un fond d'un résidu du même composé produit par action de la lumière actinique;

16° Le composé de diazonium et le précurseur de copulant sont présents en mélange sur un support.

B. A titre de composés nouveaux, des colorants azoïques remarquables notamment par les points suivants pris isolément ou en combinaisons :

1° Les colorants azoïques sont préparés par le procédé décrit ci-dessus sous A1 à 16;

2° Le colorant azoïque est un acide aromatique carboxylique substitué dans le noyau;

3° Le colorant azoïque contient le groupe $-\text{N}=\text{N}-\text{R}$, dans lequel R est le résidu décarboxylé du précurseur de copulant.

C. A titre de produit nouveau, une nouvelle composition chromogène sensible à la chaleur remarquable notamment par les points suivants pris isolément ou en combinaisons :

1° La composition comprend en association intime un précurseur de copulant portant au moins un groupe acide carboxylique et qui est décarboxylable et un composé de diazonium, ledit précurseur de copulant étant incapable, tel quel, de copuler avec le composé de diazonium, mais copulant avec ledit composé de diazonium après décarboxylation;

2° Le précurseur de copulant est un acide benzoïque substitué dans le noyau;

3° La composition est stable dans les conditions normales et le composé de diazonium est photosensible;

4° La composition est une composition photosensible pour copie diazoïque et le précurseur de copulant est l'acide 2,4,6-trinitrobenzoïque;

5° Le précurseur de copulant est décarboxylable en milieu alcalin;

6° La composition est sensible à la lumière et comprend, en association intime permettant un contact réactif en milieu acide à la température de décarboxylation, un sel de diazonium photosensible et de l'acide 3,5-diX-phloroglucinol carboxylique (X étant le chlore ou le brome) lequel se décarboxyle à température élevée et peut alors réagir avec le sel de diazonium avec formation d'un colorant azoïque.

D. A titre d'article nouveau, un article photosensible remarquable notamment par les points suivants pris isolément ou en combinaisons :

1° L'article comprend un support portant une composition photosensible telle que définie ci-dessus sous C 1 à 6;

2° Le support porte une couche de composition photosensible;

3° Le précurseur de copulant se caractérise en outre par sa propriété de former un colorant azoïque lorsqu'on passe en milieu alcalin;

4° Le précurseur de copulant est l'acide 3,5-dibromo phloroglucinol carboxylique;

5° Le sel de diazonium est le sel double de chlorure de zinc et de p-diazo-diéthylaniline.

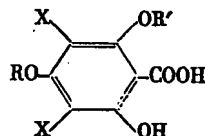
E. Un procédé perfectionné pour réaliser une image remarquable notamment par les points suivants pris isolément ou en combinaisons :

1° On forme sur un support une couche photosensible formée d'une composition telle que définie ci-dessus sous C 1 à 6. On soumet ladite couche à l'action de la lumière actinique sous un modèle constituant un écran afin de former une image latente du modèle et on développe l'image par décarboxylation du précurseur de copulant;

2° On effectue la décarboxylation à la chaleur;

3° Le précurseur est décarboxylable en milieu alcalin et on forme le colorant par passage en milieu alcalin.

F. A titre de composés nouveaux, des composés de formule :

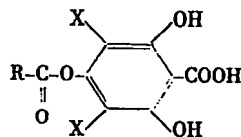


dans laquelle X est un halogène, R est l'hydrogène, un groupe acétoxy ou benzoxyloxy, et R' est l'hydrogène ou un groupe acétoxy, l'un au moins des symboles R et R' représentant l'hydrogène, et en particulier :

a. L'acide 2,4,6 - trihydroxy - 3,5 - dichlorobenzoïque;

b. L'acide 2,4,6 - trihydroxy - 3,5 - dibromobenzoïque.

G. A titre de composés nouveaux, les composés de formule :



dans laquelle X est un halogène et R un reste alcoyle ou aryle, et en particulier :

a. L'acide 3,5 - dibromo - 4 - benzoxyloxy - 2,6 - dihydroxybenzoïque;

b. Les 5,2',4',6' - tétra - R - 2,4,6,3',5' - penta-hydroxy - 3 - carboxydiphényles dans lesquels R est l'hydrogène ou un halogène.

Société dite : THE FREDERICK POST CO.

Par procuration :

BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD